

## Process for plasma coating a plastic object with multifunctional layers

No. Publication (Sec.) : EP0739655  
Date de publication : 1996-10-30  
Inventeur : GLEICH HENNING (DE); HOYER OLAF (DE); WALKER MATHIAS (DE);  
RAEUCHLE EBERHARD DR (DE); VOLLWEILER GOETZ (DE)  
Déposant :: INPRO INNOVATIONS GMBH (DE)  
Numéro original : EP0739655, B1  
No. d'enregistrement : EP19950106495 19950428  
No. de priorité : EP19950106495 19950428  
Classification IPC : B05D7/02 ; B05D7/24  
Classification EC : B05D7/24E, C08J7/10  
Brevets correspondants : DE59505516D

### Abrégé

The plasma-enhanced prodn. of multifunctional plasma-polymerised layers, esp. on the internal surfaces of polyethylene (PE) fuel tanks (KKB) comprises prodn. of a plasma- forming atmos. of process gas and coating the plastic substrate with a thin layer by exposure to the plasma. The gaseous components of the process gas atmos. are controlled during the process time by varying the monomer and carrier gas combinations so that polar and non-polar components are incorporated into the thin layer in varying amts. Pref. the layers in the thin film have a tapered structure, i.e. with a first layer of mols. which is identical or related to the substrate material and a chemical transition to a layer of mols. which reduces the wettability of the outer layer. Polar and non-polar components are varied alternately in the thin film.

Données fournies par la base d'esp@cenet - l2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 739 655 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
30.10.1996 Patentblatt 1996/44

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B05D 7/02, B05D 7/24

(21) Anmeldenummer: 95106495.5

(22) Anmeldetag: 28.04.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: INPRO Innovationsgesellschaft für  
fortgeschrittene Produktionssysteme  
in der Fahrzeugindustrie mbH  
D-10587 Berlin (DE)

(72) Erfinder:  
• Räuchle, Eberhard, Dr.  
c/o IPF-Inst. für Plasmafor  
D-70569 Stuttgart (DE)  
• Walker, Mathias  
c/o IPF-Inst. für Plasmaforschung  
D-70569 Stuttgart (DE)

• Gleich, Henning  
c/o INPRO .... GmbH  
D-10587 Berlin (DE)  
• Hoyer, Olaf  
c/o INPRO .... GmbH  
D-10587 Berlin (DE)  
• Vollweiler, Götz  
c/o INPRO .... GmbH  
D-10587 Berlin (DE)

(74) Vertreter: Hoffmann, Klaus-Dieter, Dipl.-Ing.  
Kurfürstendamm 182  
10707 Berlin (DE)

## (54) Verfahren zu plasmagestützten Herstellung multifunktionaler Schichten auf Kunststoffteilen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung multifunktionaler plasmapolymersierter Schichten auf Kunststoffteilen, insbesondere auf der Innenoberfläche von Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB) aus Polyethylen, bei dem eine das Plasma bildende Prozeßgasatmosphäre erzeugt und die Oberfläche der Kunststoffteile unter Beaufschlagung mit dem Plasma beschichtet werden. Ein derartiges Verfahren soll so ausgelegt werden, daß an den Oberflächen von Kunststoffteilen, wie z.B. Kunststofftanks, plasmapolymersierte Schichten aufgebracht werden können, die den aggressiven Dauerbeanspruchungen widerstehen, die durch zukünftig gesetzlich vorgeschriebene neue Prüfmethoden und -medien erfüllt werden müssen. Erfindungsgemäß werden zu diesem Zweck unter Erzeugung einer Dünnschicht die Gasanteile der Prozeßgasatmosphäre über die Prozeßzeit durch variierende Monomer- und Trägergaskombinationen derart wechselnd gesteuert, daß polare und unpolare Elementanteile in der Dünnschicht wechselnd variiert eingebaut werden. Vorzugsweise werden die polaren und unpolaren Elementanteile in der Dünnschicht zyklisch wechselnd variiert. Insbesondere wird vorzugsweise ein getaperter Schichtaufbau der Dünnschicht derart erzeugt, daß ausgehend von der Oberfläche eines Kunststoffteils aus Polyethylen ein getaperter Schichtaufbau einer Schichtdicke von 350 nm unter Verwendung von Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Trifluormethan (CF<sub>3</sub>H) und variierenden Mischungen aus diesen beiden Monome-

ren in gesteuerter Weise typischerweise wie folgt hergestellt wird:

a) eine 70 nm Schicht aus einem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2 Pa,

b) eine 50 nm Schicht aus einer Gasmischung von 30 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 30 sccm CF<sub>3</sub>H bei einem Druck von 4 Pa,

c) eine 40 nm Schicht aus einer Gasmischung von 8 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 30 sccm CF<sub>3</sub>H bei einem Druck von 3 Pa,

d) eine 35 nm Schicht aus einer Gasmischung von 4 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei einem Druck von 2.8 Pa,

e) eine 35 nm Schicht aus einer Gasmischung von 2.5 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 30 sccm CF<sub>3</sub>H bei einem Druck von 2.7 Pa,

f) eine 25 nm Schicht aus einer Gasmischung von 1.0 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 30 sccm CF<sub>3</sub>H bei einem Druck von 2.6 Pa und

g) eine 95 nm Schicht aus einem CF<sub>3</sub>H Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2.6 Pa, wobei das Plasma unter Anwendung

EP 0 739 655 A1

der Elektron-Zyklotron-Resonanz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 300 Watt bei einem Druck von 5 Pa erzeugt wird. Das Plasma wird dabei durch angepaßte Mikrowellen- und HF-Verfahren erzeugt.

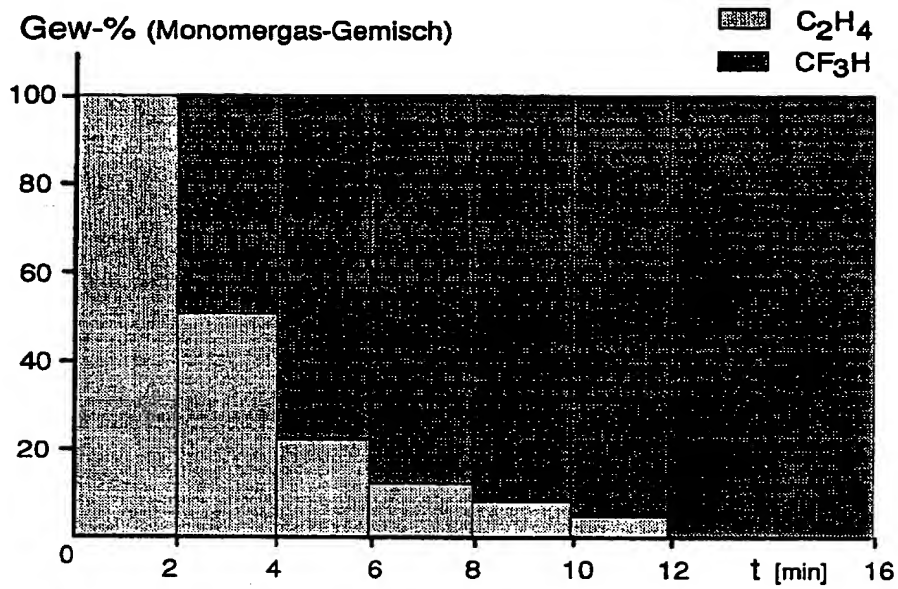


Fig. 5

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur plasmagestützten Herstellung multifunktionaler Schichten auf Kunststoffteilen, insbesondere auf der Innenoberfläche von Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB) aus Polyethylen, gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Die Reduktion der Durchlässigkeit von festen Körpern, insbesondere von Polymeren (Kunststoffen) gegen Gase und Flüssigkeiten ist bei vielen Anwendungen wünschenswert. In der Verpackungsindustrie soll das Verpackungsmaterial z. B. Folien aus Polyethylen undurchlässig von außen gegen Einwirkungen der Umgebung, oder auch von innen gegen das Ausdünsten von verpackten Stoffen geschützt sein. Eine Sonderanwendung stellt die Verringerung der Durchlässigkeit von Flüssigkeiten, z. B. Kraftstoff durch Behälter dar. Im Fall von Kraftstoff ist eine Reduktion der Permeation durch Behälter aus Polyethylen um den Faktor 100 - 1.000 gegenüber dem ungeschützten Behältermaterial notwendig, um einen problemlosen Einsatz von Polyethylenbehältern als Kunststoffkraftstoffbehälter (KKB) zu ermöglichen. Zusätzlich zur günstigen Eigenschaft der Verringerung der Permeation hat die aufgebrachte Schicht weitere funktionelle Bedingungen zu erfüllen. Sie muß beispielsweise auf dem Grundmaterial ideal haften und chemisch stabil sein. Das technologische Verfahren zur Schichtabscheidung muß wirtschaftlich und nicht umweltbelastend sein.

Es ist bekannt (DE 39 33 874 A1), zur Oberflächenmodifizierung von Behältern aus Polyolefin letztere einem Niederdruckplasma in einer ein fluorhaltiges Gas aufweisenden Atmosphäre auszusetzen. Bekannt ist weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Teilen, insbesondere der Innenflächen von Kraftstoffbehältern aus Polyethylen, mit einem unter Normalbedingungen inerten Medium (DE 30 27 531 C2), bei dem als Medium eine fluorierte Schwefelverbindung oder ein Halogenkohlenwasserstoff in eine auch die Oberfläche enthaltene Unterdruckkammer eingeführt und durch Energiezufuhr bei reduziertem Druck in der Unterdruckkammer in den Plasmazustand gebracht wird.

Zur Beschichtung von Hohlkörpern mit polymeren Deckschichten durch Plasmapolymerisation ist es ferner bekannt (DE 36 32 748 C2), den zu beschichtenden Hohlkörper in eine Mikrowellenkammer einzubringen, dann den zu beschichtenden Hohlkörper und/oder die Mikrowellenkammer zu evakuieren, plasmapolymerisierbare Monomere in das Innere des Hohlkörpers zu injizieren, Mikrowellen zur Zündung des Plasmas einzukoppeln und unter Einwirkung des Plasmas eine polymere Deckschicht herzustellen.

Bekannt ist schließlich ein Verfahren zum Innenbeschichten von Kunststoffbehältern mit für organische Lösungsmittel undurchlässigen Schichten (DE 39 08 418 A1), bei dem die Innenseite des Behälters mit einem Niederdruckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bildende Gasatmosphäre

a) eine unter diesen Bedingungen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organische Komponente und

b) eine polarisierende Gruppe an die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder dampfförmige Verbindung enthält,

wobei a) und b) auch aus einer einheitlichen Verbindung bestehen können.

Bei Verfahren der eingangs erwähnten Art, mit denen homogene Schichten nach einer Vor- und Nachbehandlung erzeugt werden, genügen diese nicht den hohen Wechselbeanspruchungen bei Veränderungen des Kunststoffsubstrats. Aufgrund des Aufeinandertreffens von extrem spröder Dünnschicht und extrem weicher Kunststoffe als Träger, besteht die Gefahr der Schichtbeschädigung oder sogar Zerstörung bei den möglichen Belastungsfällen. Noch extremer reagieren diese Schichten auf Beanspruchungen unter Einfluß von als Weichmacher wirkenden Medien, denen die Bauteile ausgesetzt sind. Besonders in diesen Fällen war es bislang nicht möglich, gegen Flüssigkeiten mit gleichermaßen polaren wie unpolaren Bestandteilen eine wirksame Diffusions- bzw. Permeationssperre herzustellen. Um so weniger unterschiedliche Molekulararten im permeierenden Medium existieren, um so einfacher ist die Schichteinstellung, da weniger spezifische Diffusionsmechanismen zu berücksichtigen sind. Bei komplexen Mischungen jedoch, wie z.B. Kraftstoffen, stellen neue Additive und unterschiedliche Alkoholanteile herkömmliche Barrierschichten vor Probleme.

Mit Alternativverfahren, wie der chemischen Fluorierung, kann bislang eine zyklisch alternierende und mit definierten Elementanteilen aufgebaute Schicht nicht erreicht werden. Die Barriewirkung bei der Fluorierung basiert im wesentlichen auf der Wirkung von Fluor und zu geringen Prozentanteilen auch von Sauerstoff. Außerdem fehlt den meisten Alternativverfahren die Resistenz gegen Wechsel- und Dauerbeanspruchung.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Steuerung des Aufbaus der chemischen Struktur plasmapolymerisierter Schichten auf Kunststoffteilen durch unterschiedlichste Monomer- und Trägergas-Kombinationen zugrunde.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, mit dem an der Oberfläche von Kunststoffteilen, wie z. B. Kunststofftanks, plasmapolymerisierte Schichten aufgebracht werden können, die den aggressiven Dauerbeanspruchungen widerstehen, die durch zukünftig gesetzlich vorgeschriebene neue Prüfmethoden und -medien erfüllt werden müssen.

Diese Aufgabe wird durch die aus den Patentansprüchen hervorgehenden Verfahrensmaßnahmen gelöst.

Erfindungsgemäß werden unter Erzeugung einer Dünnschicht die Gasanteile der Prozeßgasatmosphäre

über die Prozeßzeit durch variierende Monomer- und Trägergaskombinationen derart wechselnd gesteuert, daß polare und unpolare Elementanteile in der Dünnschicht variiert eingebaut werden. Vorzugsweise werden die polaren und unpolaren Elementanteile in der Dünnschicht zyklisch wechselnd variiert.

In besonders vorteilhafter Weise wird erfindungsgemäß unter wechselnder Steuerung der Gasanteile der Prozeßgasatmosphäre über die Prozeßzeit durch variierende Monomer- und Trägergaskombinationen ein getaperter Schichtaufbau der Dünnschicht derart erzeugt, daß die auf die Kunststoffteiloberfläche aufgebraachte erste Moleküllage chemisch identisch oder verwandt mit dem Material des Kunststoffteils ist und an diese erste Phase ein angepaßter chemischer Übergang zu der nach außen wirksamen, eine Benetzbarkeit des getaperten Schichtaufbaus verringernden Moleküllage gebildet wird.

Insbesondere wird bei einem Kohlenwasserstoff-Schichtaufbau die Sperrwirkung der plasmapolymerisierten Schichten mit einem zusätzlich zyklisch variierenden  $O_2$ -Anteil verbessert. Ein zyklischer Schichtaufbau aus Kohlenwasserstoffen und Fluorkohlenwasserstoffen wird vorzugsweise durch wechselnde Fluoranteile im Prozeßgas erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet zum einen eine äußerst haftfähige Oberfläche als Untergrund der Dünnschicht sowie zum anderen eine dem zu beschichtenden Bauteilwerkstoff ähnlich nachempfundene Anfangsschicht, der in weiteren zyklisch den jeweiligen Anforderungen angepaßte veränderte Schichtlagen folgen und somit die Beständigkeit gegenüber Veränderungen des Trägerwerkstoffs oder -bauteils erhöhen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können nachweisbar z. B. Permeationsdurchlässigkeiten von Kunststoffolien bis zu einem Faktor von 2000 und mehr erniedrigt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich multifunktionelle Schichten sozusagen maßschneidern, und es können sowohl die erwünschten Eigenschaften erzielt als auch die Langzeitstabilität durch den mikrorißresistenten Schichtaufbau erhöht werden.

Bei dem Kohlen-/Wasserstoff-Schichtaufbau und dem Einsatz eines zusätzlichen zyklisch variierenden  $O_2$ -Anteils im Prozeßgas basiert die verbesserte Sperrwirkung der plasmapolymerisierten Schichten auf folgenden Mechanismen:

Hohe Flexibilität der Schicht in den sauerstoffarmen Bereichen, dadurch Verhinderung von Rißbildung.

Hohe Packungsdichte in den sauerstoffreichen Bereichen, dadurch gute Sperrwirkung.

Ein "sanftes" Ansteigen (oder Abfallen) des  $O_2$ -Gehalts im Reaktionsgas ermöglicht gute Haftung der verschiedenen Bereiche aneinander, und damit eine gute Schichtstabilität.

Durch ein mehrfaches Wiederholen der zyklischen Sauerstoffzugabe zum Reaktionsgas wird ein Siebefekt wirksam: die polaren Kraftstoffanteile lagern sich

über Wasserstoffbrücken an die sauerstoffreichen Schichtanteile an und in sie ein und blockieren den Durchgang der unpolaren Kraftstoffanteile; besitzen ihrerseits aber wenig Affinität zu den sauerstoffarmen, unpolaren Schichtanteilen, was wiederum ihr Weiterwandern erschwert.

Durch Einbringen des Reaktionsgases in den zu beschichtenden Hohlkörper über sogenannte Verteilerköpfe ist es möglich, das Gas und damit das Plasma gleichmäßiger im Hohlraum zu verteilen. Dadurch werden die Strömungsverhältnisse homogener gestaltet und es wird verhindert, daß die reaktiven Teilchen sich vor allem an einer von der Strömung bevorzugten Stelle niederschlagen, was zu Inhomogenitäten im Permeationsverhalten führen würde.

Die Schicht kann inhomogen sein, sie muß jedoch überall gewährleisten, daß eine vorgegebene Permeationsrate nicht überschritten wird. Die Verteilerköpfe bringen den Vorteil mit sich, daß der Beschichtungsprozeß als solcher leichter reproduzierbar würde, da ein weiterer Parameter, nämlich die Richtung des Gasstroms bei seinem Eintritt in den Hohlkörper, steuerbar würde.

Derartige Verteilerköpfe sollten im Falle von mikrowellenangeregter Plasmapolymerisation aus mikrowelleninaktiven Materialien bestehen und möglichst viele kleine Austrittsöffnungen aufweisen.

Vorzugsweise wird ausgehend von der Oberfläche eines Kunststoffteils aus Polyethylen ein getaperter Schichtaufbau einer Schichtdicke von 350 nm unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise von Ethen ( $C_2H_4$ ), Trifluormethan ( $CF_3H$ ) und variierenden Mischungen aus diesen beiden Monomeren in gesteuerter Weise wie folgt hergestellt:

a) eine 70 nm Schicht aus einem  $C_2H_4$ -Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2 Pa,

b) eine 50 nm Schicht aus einer Gas Mischung von 30 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 4 Pa,

c) eine 40 nm Schicht aus einer Gas Mischung von 8 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 3 Pa,

d) eine 35 nm Schicht aus einer Gas Mischung von 4 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.8 Pa,

e) eine 35 nm Schicht aus einer Gas Mischung von 2.5 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.7 Pa,

f) eine 25 nm Schicht aus einer Gas Mischung von 1.0 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.6 Pa und

g) eine 95 nm Schicht aus einem  $\text{CF}_3\text{H}$ -Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2.6 Pa, wobei das Plasma unter Anwendung der Elektron-Zyklotron-Resonanz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 300 Watt bei einem Druck von 5 Pa erzeugt wird.

Anstelle der obigen speziellen Fluor- und Kohlenwasserstoffverbindungen können andere fluorhaltige und kohlenwasserstoffhaltige Monomere treten.

Es zeigt sich, daß ein zeitlich abgestimmtes Mischungsverhältnis der Monomere und damit ein getaparter Schichtaufbau für die Eigenschaft der Schicht bezüglich der Permeation sehr wichtig ist.

Das verwendete Ethengas wird im Plasma teilweise zerlegt und scheidet auf der Polyethylenoberfläche eine relativ weiche, elastische, dem Polyethylen verwandte Schicht ab. Die Zugabe von Trifluormethan in das Ethenplasma bewirkt, daß zunehmend Fluoratome in die Schicht mit eingebaut werden. Die oberste Schicht des Schichtsystems besteht vorwiegend aus Kohlenstoff- und Fluoratomen mit nur noch geringen Anteilen von Wasserstoffatomen. Diese dem Teflon verwandte Schicht bewirkt die eigentliche Reduktion der Permeation. Sie bewirkt eine Verringerung der Benetzbarkeit des Permeanten an der Oberfläche. Dies hat eine Erniedrigung der Anfangskonzentration des Permeanten an der Oberfläche und damit eine sehr große Erniedrigung der Permeation zur Folge. Wird eine teflonartige Schicht direkt auf das Grundmaterial aufgebracht, so läßt sich damit keine große Reduzierung der Permeation erreichen (Fig. 1), da sich die Schicht sowohl in ihren chemischen als auch mechanischen Eigenschaften von dem Grundmaterial in sehr hohem Maße unterscheidet. Erst durch den erfindungsgemäß hergestellten getaperten Schichtaufbau, der durch unterschiedliche Mischungen zwischen Ethen und Trifluormethan erreicht wird, kann eine vorteilhafte chemische und strukturelle Veränderung der Schicht erzielt werden. Das kann mit Hilfe der Infrarotabsorptionsspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden. Messungen der Permeation von Toluol durch Polyethylenfolien (Dicke: 0.1 mm) mit einem getaperten Schichtaufbau ergaben eine Reduzierung der Permeation um mehr als einen Faktor 1.000 gegenüber der unbeschichteten Folie (Fig. 1 und 2). Vergleichbare Ergebnisse konnten auch gegenüber Kraftstoff (Haltermann-Referenzkraftstoff, Super bleifrei) erzielt werden.

Die Permeation von Kohlenwasserstoffen durch Polyethylen kann als Diffusionsvorgang theoretisch beschrieben werden. Der räumliche und zeitliche Verlauf der Konzentration z. B. von Toluol in der Polyethylenfolie oder -wand erhält man durch die Lösung der Diffusionsdifferentialgleichung. Das Diffusionsverhalten des Polyethylens gegenüber Kohlenwasserstoffen ist wesentlich durch eine nichtlineare Diffusionskonstante  $D(c) = D_0 \cdot \exp(\text{Konzentration}/c_0)$  beschrieben. Durch eine geeignete Wahl der Parameter  $D_0$  und  $c_0$  kann das Schwellverhalten des Polyethylens beschrie-

ben werden. Die theoretische Behandlung in dieser Form ermöglicht eine Optimierung und eine erleichterte meßtechnische Erfassung der Diffusionsvorgänge in der Behälterwand. Auf diese Weise kann die Testzeit bei der Messung der Permeation, die üblicherweise mehrere Monate in Anspruch nimmt, in vielen Fällen auf Tage verkürzt werden.

Durch die obige theoretische Behandlung kann der zeitliche Verlauf der Permeation sowie der sich stationär einstellende Fluß des Permeanten sehr gut beschrieben werden. Es ergibt sich, daß stationäre Verhältnisse bei Folien - wie gemessen (Fig. 1 und 2) - nach ca. 80.000 s erreicht werden.

Entscheidend für eine verringerte Diffusion ist der durch die aufgebrachte Schicht verminderte Diffusionsstrom und die damit im Kunststoff reduzierte Konzentration des Permeanten. Letzteres führt zu einer Verringerung der nichtlinearen Diffusionskonstanten  $D(c)$ .

Die Übertragung dieser Untersuchungen auf die Verhältnisse bei KKB ergibt eine Einstellungszeit für das Erreichen eines stationären Zustandes von mehreren Monaten.

Erschwerend für die Innenbeschichtung von Hohlkörpern ist die Zuführung der Reaktionsgase und eventuell der elektromagnetischen Leistung für die Plasmaerzeugung durch die relativ kleine Öffnung des Tankstutzens. Die Behälter können geometrisch einfach strukturiert sein, z. B. flaschenähnliche Behälter oder auch sehr stark geometrisch ausgeformt sein. Letztere Bauweise ist bei Kraftstofftanks im Automobil für eine kompakte Bauweise von Interesse.

Bei stark strukturierten Behälterformen muß bei der Innenbeschichtung gewährleistet sein, daß an allen Wandungen eine ausreichende Beschichtung erfolgt. Bei auch nur kleinflächiger unzureichender Beschichtung kann sonst die große Reduktion der Permeation des Kraftstoffs um das 1.000fache nicht erreicht werden.

Um bei komplizierter Behältergeometrie zu erreichen, daß bei dem Beschichtungsvorgang die chemisch aktiven Moleküle (Radikale) auch in Höhlungen vordringen können, muß die freie Weglänge  $L$  der Radikale relativ groß sein.

Mit  $L = 1/(\text{Teilchendichte} \cdot \text{Stoßquerschnitt})$  erhält man für einen typischen Stoßquerschnitt von  $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  für einen Gasdruck von 0.1 mbar eine freie Weglänge von ca. 1 cm, ein Wert, der für eine homogene Beschichtung erstrebenswert ist. Damit ist eine Plasmabeschichtung bei niederen Drücken günstig.

Um Deformationen des Tanks zu vermeiden, sollte die Druckdifferenz zwischen dem Inneren und Äußeren des Behälters nicht zu groß sein. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen und Dichtprobleme zu vermeiden, ist die Anordnung des Behälters in einer Niederdruckkammer bei geöffnetem Tankstutzen.

Ein herkömmliches Verfahren zur Innenbeschichtung mit Mikrowellen beruht darauf, daß eine von außen durch den Behälter eindringende Mikrowelle im Inneren

des Behälters ein Plasma erzeugt. Um hierbei aber eine gleichzeitige Plasmabildung auf der Außenseite des Behälters zu vermeiden, muß der Druck im Behälter genau dem Zünddruck entsprechen, d.h. es muß eine Druckdifferenz zwischen Innerem und Äußerem des Behälters vorhanden sein. Hierzu ist eine Abdichtung des Behälters nötig. Außerdem erfolgt bei günstigem für die Schichtabscheidung niedrigen Druck keine Zündung mehr. Dieses Verfahren hat zusätzlich den Nachteil, daß die Plasmabildung notwendigerweise verstärkt am inneren Rand des Behälters vorhanden ist, während die Bildung der funktionellen Gruppen, die für die Schichtbildung notwendig sind, vorzugsweise im freien Volumen gebildet werden. Die Plasmabildung am Behälterrand kann zu unerwünschter thermischer Belastung und zum Abtrag von Behältermaterial und damit zu Störungen im chemischen Aufbau der Schicht führen.

Diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn die zur Bildung des Plasmas notwendige Ionisierungsleistung in Form elektromagnetischer Leistung durch Mikrowellen und/oder hochfrequenten Schwingungen aufgebracht werden und die Zuführung der Ionisationsleistung stationär oder gepulst erfolgt. Letzteres hat den Vorteil einer geringeren mittleren zugeführten Leistung, was u. a. eine geringere thermische Belastung der Behälterwände ermöglicht.

Folgende Anordnungen erweisen sich als günstig:

#### a) einfache Behältergeometrie, z. B. Flaschen.

Die elektromagnetische Leistung wird über eine Leitung durch die Behälteröffnung zugeführt, durch die auch die Zufuhr von Frischgas kombiniert oder getrennt von der elektrotechnischen Leitung erfolgt. Die Ankopplung kann kapazitiv erfolgen mit einer vorzugsweisen Plasmabildung um den Antennenstift oder durch eine Anordnung nach dem Prinzip des Gigatrons. Um auch bei niederen Drücken eine Zündung zu erreichen, werden im Innenbereich, z. B. am Antennenleiter, an der Innen- oder Außenwand, Permanentmagnete angeordnet. Die Plasmaerzeugung kann durch entsprechende Abschirmungen auf den Innenbereich des Behälters konzentriert werden.

Eine alternative Variante ist hier die Einführung von Permanentmagneten in den Innenbereich des Behälters, in dem die Plasmabildung dann erfolgt. Die Einstrahlung der Mikrowelle kann durch die Behälterwand hindurch von außen einseitig oder an örtlich bevorzugten Bereichen erfolgen.

Die Plasmaerzeugung erfolgt hier vorzugsweise im Bereich der eingebrachten Magnetfeldstruktur. Der niedere Druck, der für diese Art der Plasmaerzeugung günstig ist, bewirkt relativ große freie Weglängen und ermöglicht daher eine räumlich ausgedehnte Ausbreitung der chemisch reaktiven Spezies.

#### b) Komplizierte Behältergeometrie.

Je nach Behälterform kann auch hier die Mikrowelle zusätzlich zu einer Antenneneinführung durch den Behälterstutzen auch außerhalb von der einen Seite durch die Tankwand hindurch mit Hilfe einer entsprechend gestalteten Antennenform, z. B. mehrfache Hornantennen oder Schlitzantennen zugeführt werden. Auf der gegenüberliegenden Seite befinden sich außen am Behälter Permanentmagnete. Die Wirkung der Mikrowelle nach außen ist auf dieser Seite abgeschirmt.

Je nach Behälterform können die Permanentmagnete den kritischen Stellen angepaßt, angeordnet werden.

#### 2. HF-Plasmaerzeugung

Hier hat sich die einfache Ankopplung z. B. kapazitiv über zwei Halbschalen als Elektroden auf gegenüberliegenden Behälterseiten bewährt.

Um bei komplizierten Behälterformen eine örtliche abgestimmte Verteilung der elektrischen Feldstärke zu erreichen, erweist sich eine Anordnung aus räumlich verteilten kapazitiv und/oder induktiv entkoppelten Entladungsbereichen als geeignet (Fig. 10). Dies ermöglicht eine örtlich differenzierte Zufuhr von HF-Leistung und eine räumlich optimierte Plasmaerzeugung aus einer gemeinsamen HF-Quelle.

Die Kapazitäten zur elektrischen Entkopplung können aus Kabeln bestehen.

Die Erfindung wird nun anhand der Zeichnungen erläutert. In diesen sind:

Fig. 1 ein Diagramm, aus dem die Permeation von Toluol durch Polyethylenfolien hervorgeht,

Fig. 2 ein Diagramm, aus dem die Permeation von Toluol durch eine Polyethylenfolie mit getaper-tem Schichtaufbau hervorgeht,

Fig. 3 ein Diagramm, aus dem das Verfahren zum zyklischen Schichtaufbau zur Reduzierung der Permeation von KKB aus PE-HD bei zyklisch variiertem Sauerstoffanteil hervorgeht.

Fig. 4 ein Diagramm, das die Druckverhältnisse bei dem Verfahren gemäß der Fig. 4 über die Prozeßzeit zeigt,

Fig. 5 ein Diagramm, aus dem das Verfahren zur plasmagestützten Erzeugung eines getaper-ten Schichtaufbaus zur Reduzierung der Permeation von Toluol durch PE-Folien bei Verwendung von Ethen ( $C_2H_4$ ), Trifluormethan ( $CF_3H$ ) und unterschiedlichen Mischungen aus beiden Monomeren hervorgeht,

- Fig.6 ein Diagramm, das die Druckverhältnisse bei dem Verfahren gemäß Fig. 6 über die Prozeßzeit zeigt,
- Fig.7 eine schematische Darstellung eines Substrats mit aufgebrachtener Plasmaschicht und einer Sauerstoff-Doppelsperre in der Oberfläche und der Grenzfläche,
- Fig.8 eine schematische Schnittansicht einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens unter Mikrowellen- oder Hochfrequenzanregung und
- Fig.9 eine schematische Darstellung einer Anordnung zur HF-Plasmaerzeugung mit kapazitiv entkoppelten HF-Zuführungen.

Fig. 1 verdeutlicht die Permeation von Toluol durch Polyethylenfolien einer Dicke von 0.1 mm, wobei die obere Kurve den zeitlichen Verlauf der Permeation von Toluol durch eine unbeschichtete PE-HD-Folie, die mittlere Kurve den zeitlichen Verlauf der Permeation von Toluol durch eine mit einer teflonartigen Schicht versehene PE-HD-Folie und die untere Kurve den zeitlichen Verlauf der Permeation von Toluol durch eine PE-HD-Folie mit getapertem Schichtaufbau zeigen. Aus Fig. 1 ist ablesbar, daß keine große Reduzierung der Permeation erreicht werden kann, wenn eine teflonartige Schicht direkt auf das Grundmaterial aufgebracht wird, da sich die Schicht sowohl in ihrem chemischen als auch mechanischen Eigenschaften von dem Grundmaterial in sehr hohem Maße unterscheidet. Erst durch den getaperten Schichtaufbau, der durch unterschiedliche Mischungen zwischen Ethen und Trifluormethan erreicht wird, läßt sich eine vorteilhafte chemische und strukturelle Veränderung der Schicht erreichen, die eine Reduzierung der Permeation um mehr als einen Faktor 2.000 gegenüber der unbeschichteten Folie mit sich bringen.

Aus dem Diagramm gemäß Fig. 2, in dem der Teilchenstrom des Permeanten über die Zeit aufgetragen ist und das den Permeationsverlauf von Toluol durch eine Polyethylenfolie mit getapertem Schichtaufbau zeigt, ergibt sich, daß bei derartigen Folien stationäre Verhältnisse nach ca. 80.000 s erreicht werden. Der stationäre Diffusionsstrom beträgt hier  $1.45 \cdot 10^{13}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> \* s.

Aus dem Diagramm gemäß Fig. 3, in dem das Monomergas-Gemisch (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) in Gew.-% über der Prozeßzeit aufgetragen ist, geht die Möglichkeit für die Herstellung eines zyklischen Schichtaufbaus auf der Innenoberfläche eines Kunststoffkraftstoffbehälters aus PE-HD unter Anwendung der Verfahrensvariante mit zyklisch variiertem Sauerstoffanteil hervor. Das Diagramm gemäß Fig. 4, in dem der Druck p über die Prozeßzeit aufgetragen ist, spiegelt den Druckverlauf im Verlauf der Herstellung des zyklischen Schichtaufbaus wider.

Die Fig. 5 und 6 geben in analoger Weise wie die Fig. 3 und 4 die Verhältnisse (Gew.-% des Monomergas-Gemisches über die Prozeßzeit) bzw. (Druckverhältnisse über die Prozeßzeit) für die Herstellung eines getaperten Schichtaufbaus zur Reduzierung der Permeation von Toluol durch PE-Folien bei Verwendung von Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Trifluormethan (CF<sub>3</sub>H) und unterschiedlichen Mischungen aus beiden Monomeren wider. Wie die Elementanalyse belegt, ist bereits eine Kohlenwasserstoffschicht mit starken Sauerstoffanteilen auf das KKB-Substrat aufgebracht worden, wobei die Oberfläche des Substrats offensichtlich in einem Wasserstoffplasma vorbehandelt, in der Folge die Plasmaschicht mit Kohlenwasserstoff-Gasen und mit Sauerstoff angereicherten Monomer/-Träger-Gasgemischen oder stark sauerstoffhaltigen Monomer/-Träger-Gasgemischen aufgebaut und am Ende des Prozesses ein Sauerstoffplasma zur Versiegelung durchgeführt worden ist. Der letzte Schritt führt bei geeigneter Parameterwahl bzw. weichem Übergang mit kontinuierlicher Steigerung der Sauerstoffkonzentration zu einer extrem (bis 40 %) sauerstoffangereicherten Oberfläche der Plasmaschicht. Mit den dabei auftretenden Reaktionen ist eine hohe Vernetzung und die Bildung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche möglich. Diese könnte wegen ihrer hohen Polarität ursächlich zu einer sehr guten Sperrwirkung gegen polare Kraftstoffanteile sowie wegen der hohen Packungsdichte auch gegen unpolare Bestandteile führen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, den Einfluß einer Sauerstoffschicht zu ermitteln, die nicht an der Oberfläche der Plasmaschicht, sondern an der Grenzschicht zum Substrat aufgebracht ist. Es zeigt sich, daß der Aufbau einer Sauerstoff-Doppelsperre in Ober- und Grenzfläche gemäß Fig. 7 sinnvoll ist. Die periodische Folge solcher Doppelschichten kann auch durch eine zyklisch alternierende Sauerstoffkonzentration erreicht werden.

Ein derartiger Schichtaufbau hat folgende Vorteile:

- a) Die sauerstoffreiche Grenzschicht Substrat-Plasmaschicht gewährleistet eine gute Haftung aufgrund verschiedener eingeführter funktioneller Gruppen (Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen);
- b) Die relativ sauerstoffarme Hauptschicht weist zwar nicht identische, aber zumindest ähnliche Materialeigenschaften (Elastizität, Wärmeausdehnung) wie das Substratmaterial auf. Ein zu hoher Sauerstoffanteil in diesem Bereich kann jedoch zu einer zu dichten Packung führen, wodurch die Sprödigkeit erhöht und ein Abbröckeln der Schicht begünstigt werden;
- c) Die sauerstoffreiche Schichtoberfläche kann die Sperrwirkung der Schicht durch folgende Mechanismen verbessern. Zwei Mechanismen sind dabei denkbar:

- durch die erhöhte Polarität steigt die Packungsdichte der Schicht. Ein Hindurchdiffundieren wird dadurch erschwert,
- polare Moleküle, wie im Kraftstoff enthaltenes Methanol oder auch Wasser können sich über Wasserstoffbrücken an der sauerstoffhaltigen Schicht an- und in diese Schicht einlagern. Sie bilden so einen Schutzschild, der ein Durchsickern unpolarer Kohlenwasserstoffe verhindert. Ein Durchwandern der polaren Kraftstoffanteile ist nicht begünstigt, da keine Affinität zu der darunterliegenden unpolaren, sauerstoffarmen Schicht besteht.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Sauerstoffanteil in einer PE-Plasmaschicht zu erhöhen. Dem Prozeßgas können entweder sauerstoffhaltige Gase wie CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O beigelegt werden oder molekularer Sauerstoff. Bei der Wahl des richtigen Oxidationsmittels spielt vor allem die erwünschte Oxidationsstärke eine Rolle. CO<sub>2</sub> stellt ein mildes Oxidationsmittel dar, N<sub>2</sub>O (Lachgas) ein stärkeres, O<sub>2</sub> ein mittleres. In jedem Fall läßt sich die Oxidationswirkung über den Partialdruck steuern. Es lassen sich alle in Abb. 2 beschriebenen Bereiche abdecken:

- Totaloxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, was einer Verbrennung entspricht
- Partialoxidation, die zur Bildung funktioneller Gruppen führt, wobei auch auf die Einführung bestimmter funktioneller Gruppen Rücksicht genommen werden kann:  
Starke Oxidation begünstigt die Bildung von Carboxyl-, mittlere die von Carbonyl- und schwache die von Hydroxylgruppen. In einer Plasmaschicht treten alle drei Sorten und zuzüglich noch Epoxy-, Peroxy-, Ether- und Estergruppen in wechselnden Anteilen auf.
- Radikalbildung, die nicht zu einer Steigerung des Sauerstoffgehalts führt, sondern lediglich zu Wasserstoffabspaltung mit anschließender Vernetzung, was einer sehr schwachen Oxidation der Kohlenstoffatome entspricht.

Fig. 8 zeigt eine schematische Schnittansicht einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens unter Mikrowellen- oder Hochfrequenzanregung, wobei ein Hohlkörper 1, dessen Innenfläche 2 zu beschichten ist, in einem Reaktor 3 angeordnet ist und in seinem Innenraum 4 einen Permanentmagneten 5 gehalten aufweist. Über die Öffnung 6 des Hohlkörpers werden die Monomergase getrennt zu- oder abgeführt. Das Plasma 8 kann von außen durch Mikrowellen (z. B. 2.45 GHz) oder durch Hochfrequenzanregung erzeugt werden (Pfeil 7). Im Fall der Mikrowellenanregung kann der Mechanismus der Elektronenzyklotronresonanz durch

geeignet innen oder außen angebrachte Permanent- oder Elektromagneten 5 ausgenutzt werden. Die Mikrowellen- oder Hochfrequenzleistung kann auch im Hohlkörper nach dem Prinzip des Gigatrons zur Erzeugung eines Plasmas eingesetzt werden.

Fig. 9 zeigt eine Anordnung zur HF-Plasmaerzeugung in einem Behälter 8 mit örtlich strukturierten, kapazitiv entkoppelten Antennenbereichen, beispielsweise in Form von lokalisiert angebrachten geformten oder ebenen kapazitiven oder induktiven Strukturen, die ihrerseits untereinander kapazitiv - wie in Fig. 9 dargestellt - oder induktiv oder kapazitiv/induktiv entkoppelt sind. Die Kapazitäten zur Entkopplung können aus Kabeln bestehen.

## Patentansprüche

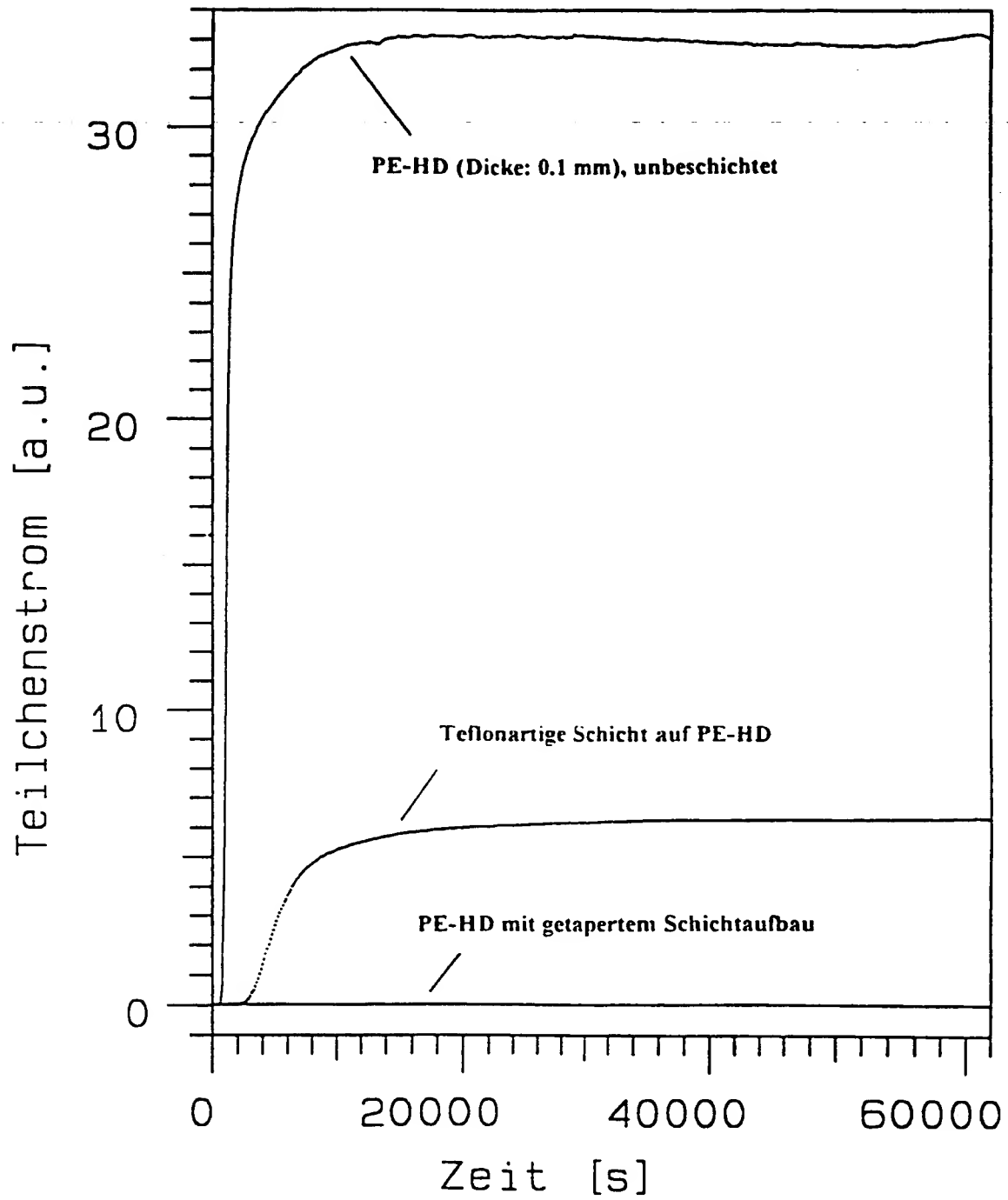
1. Verfahren zur plasmagestützten Herstellung multifunktionaler plasmapolymerisierter Schichten auf Kunststoffteilen, insbesondere auf der Innenoberfläche von Kunststoffkraftstoffbehältern (KKB) aus Polyethylen, bei dem eine das Plasma bildende Prozeßgasatmosphäre erzeugt und die Oberfläche der Kunststoffteile unter Beaufschlagung mit dem Plasma beschichtet werden, dadurch gekennzeichnet, daß unter Erzeugung einer Dünnschicht die Gasanteile der Prozeßgasatmosphäre über die Prozeßzeit durch variierende Monomer- und Trägergaskombinationen derart wechselnd gesteuert werden, daß polare und unpolare Elementanteile in der Dünnschicht variiert eingebaut werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein getaperter Schichtaufbau der Dünnschicht erzeugt wird derart, daß die auf die Kunststoffteiloberfläche aufgebrachte erste Moleküllage chemisch identisch oder verwandt mit dem Material des Kunststoffteils ist und an diese erste Phase ein angepaßter chemischer Übergang zu der nach außen wirksamen, eine Benetzbarkeit des getaperten Schichtaufbaus verringernden Moleküllage gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polaren und unpolaren Elementanteile in der Dünnschicht zyklisch wechselnd variiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Dünnschicht als Prozeßgase fluorhaltige, sauerstoffhaltige und/oder kohlenwasserstoffhaltige Prozeßgase verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, bei dem ein Kohlen-/ Wasserstoff-Schichtaufbau hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Erzeugung der Dünnschicht für einen zusätzlichen

zyklisch variierenden  $O_2$ -Anteil im Prozeßgas gesorgt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, bei dem ein überlagernd aufgebauter Kohlen-/Wasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoff-Schichtaufbau hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Erzeugung der Dünnschicht für zyklisch wechselnde Fluoranteile im Prozeßgas und damit im Schichtaufbau der Dünnschicht gesorgt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ausgehend von der Oberfläche eines Kunststoffteils aus Polyethylen ein getaperter Schichtaufbau einer Schichtdicke von 350 nm unter Verwendung von Ethen ( $C_2H_4$ ), Trifluormethan ( $CF_3H$ ) und variierenden Mischungen aus diesen beiden Monomeren in gesteuerter Weise wie folgt hergestellt wird:
  - a) eine 70 nm Schicht aus einem  $C_2H_4$ -Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2 Pa,
  - b) eine 50 nm Schicht aus einer Gasmischung von 30 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 4 Pa,
  - c) eine 40 nm Schicht aus einer Gasmischung von 8 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 3 Pa,
  - d) eine 35 nm Schicht aus einer Gasmischung von 4 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.8 Pa,
  - e) eine 35 nm Schicht aus einer Gasmischung von 2.5 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.7 Pa,
  - f) eine 25 nm Schicht aus einer Gasmischung von 1.0 sccm  $C_2H_4$  und 30 sccm  $CF_3H$  bei einem Druck von 2.6 Pa und
  - g) eine 95 nm Schicht aus einem  $CF_3H$ -Plasma bei einem Gasdurchfluß von 30 sccm und einem Druck von 2.6 Pa, wobei das Plasma unter Anwendung der Elektron-Zyklotron-Resonanz mit einer mittleren Mikrowellenleistung von 300 Watt bei einem Druck von 5 Pa erzeugt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluor- und Kohlenwasserstoffverbindungen durch andere fluorhaltige und kohlenwasserstoffhaltige Monomere ersetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der verschiedenen Gaskomponenten automatisch über Mass Flow Controller erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Schichten in einem Plasma mit Niederfrequenz-, Radiofrequenz- oder Mikrowellenanregung aufgebracht werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma mittels ECR-Technik unterstützt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Hohlkörper und in der Prozeßkammer gleich groß eingestellt wird und daß die Schichtabscheidung nur innerhalb des Hohlkörpers erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die HF-Abregung durch kapazitiv, induktiv oder induktiv/kapazitiv wechselseitig entkoppelten geteilten Elektrodenaufbau erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Entkopplungskapazitäten elektrische Kabel verwendet werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Koaxialkabel geeigneter Länge verwendet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Innenbeschichtung der Hohlkörper eine Gigatron-Anordnung verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrowellen- und HF-Leistungen geeignet zeitlich geformter Intensitätsverläufe zur Optimierung der chemischen Prozesse bei der Schichtbildung und zur Verringerung der mittleren thermischen Leistung und Belastung verwendet werden, wobei gleichzeitig zur Erzielung der gewünschten Plasmabildung hohe elektrische Feldstärken eingesetzt werden.

Fig. 1



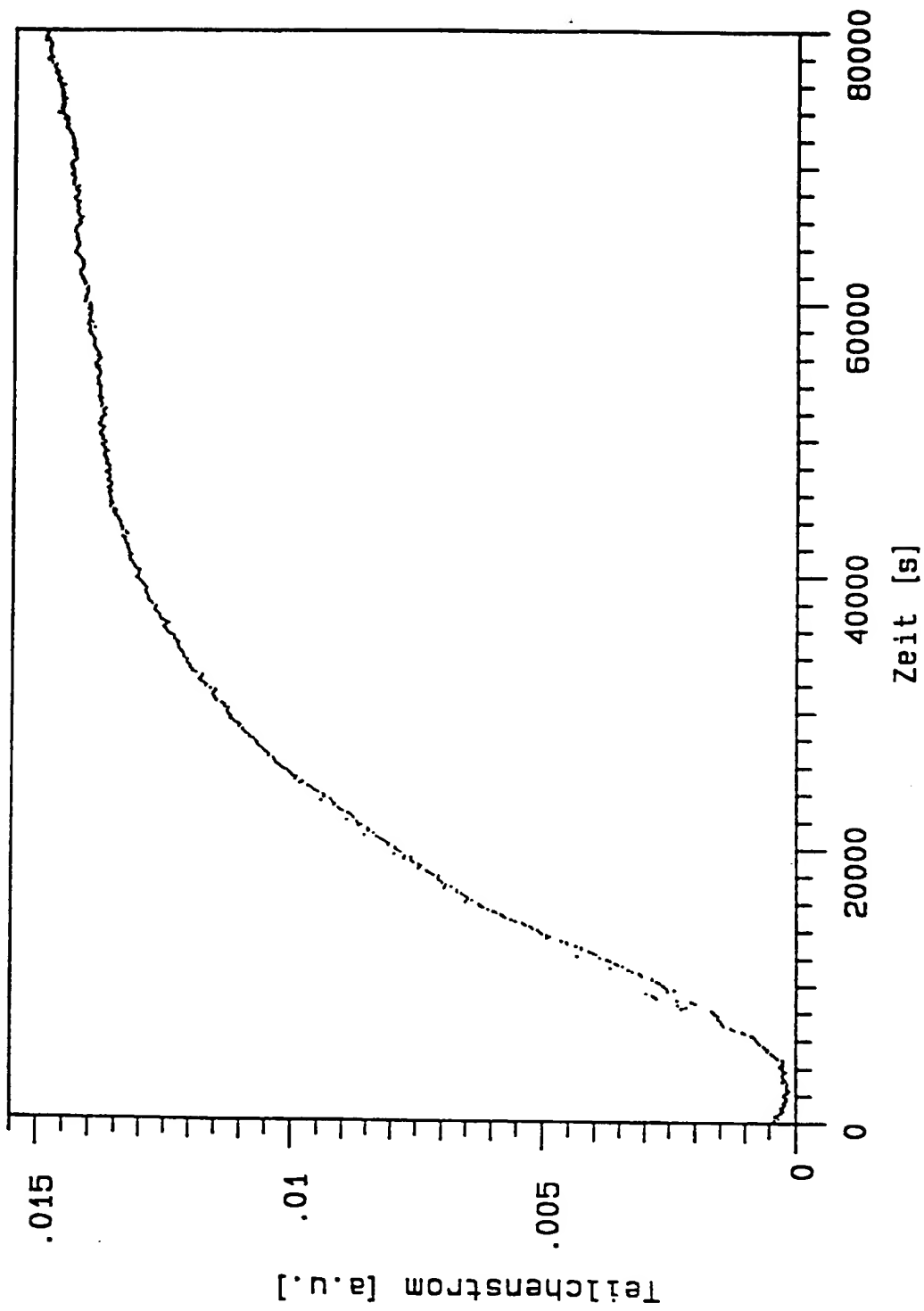


Fig. 2

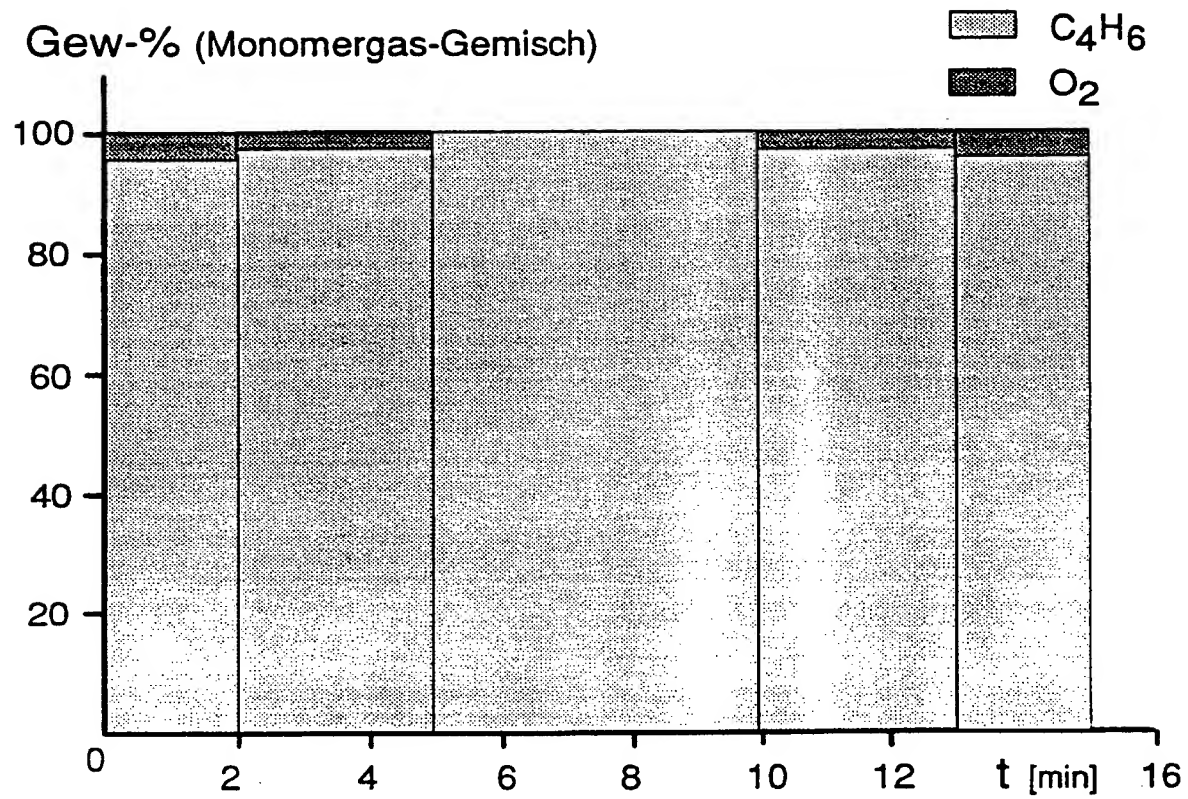


Fig. 3

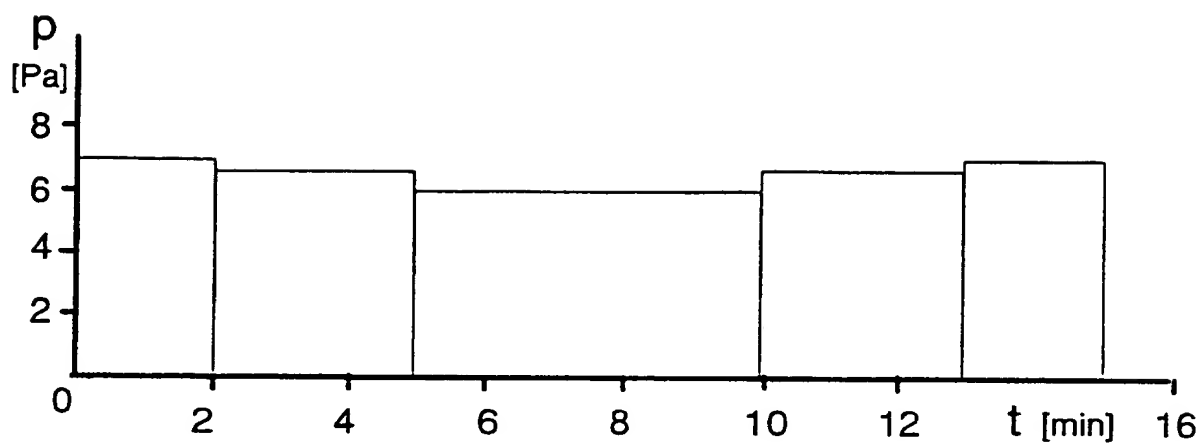
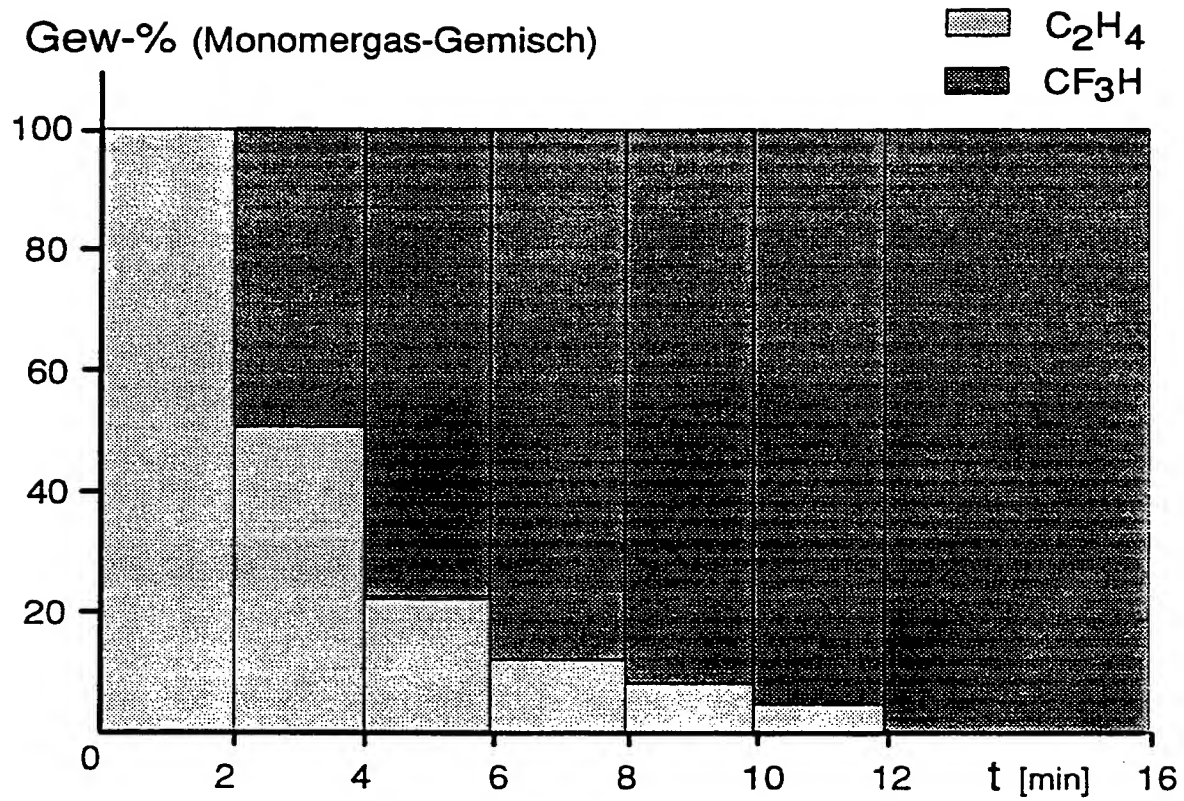
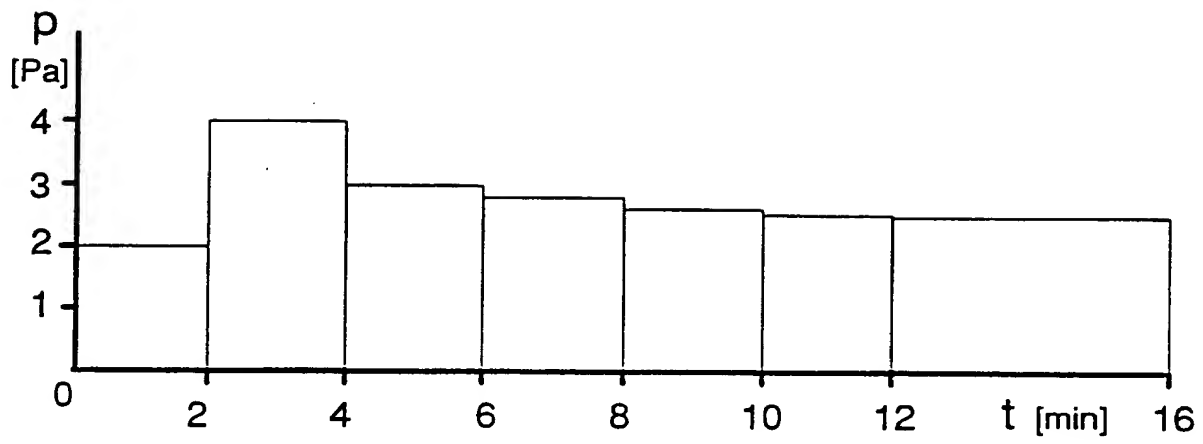


Fig. 4

*Fig. 5*

*Fig. 6*

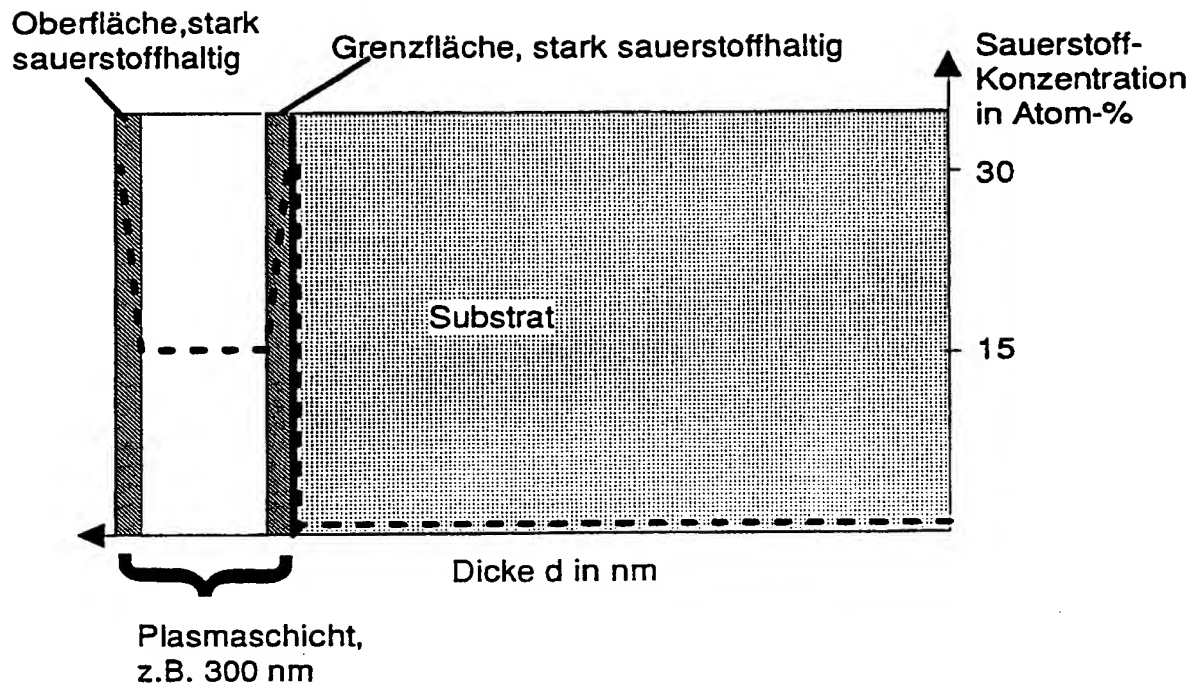


Fig. 7

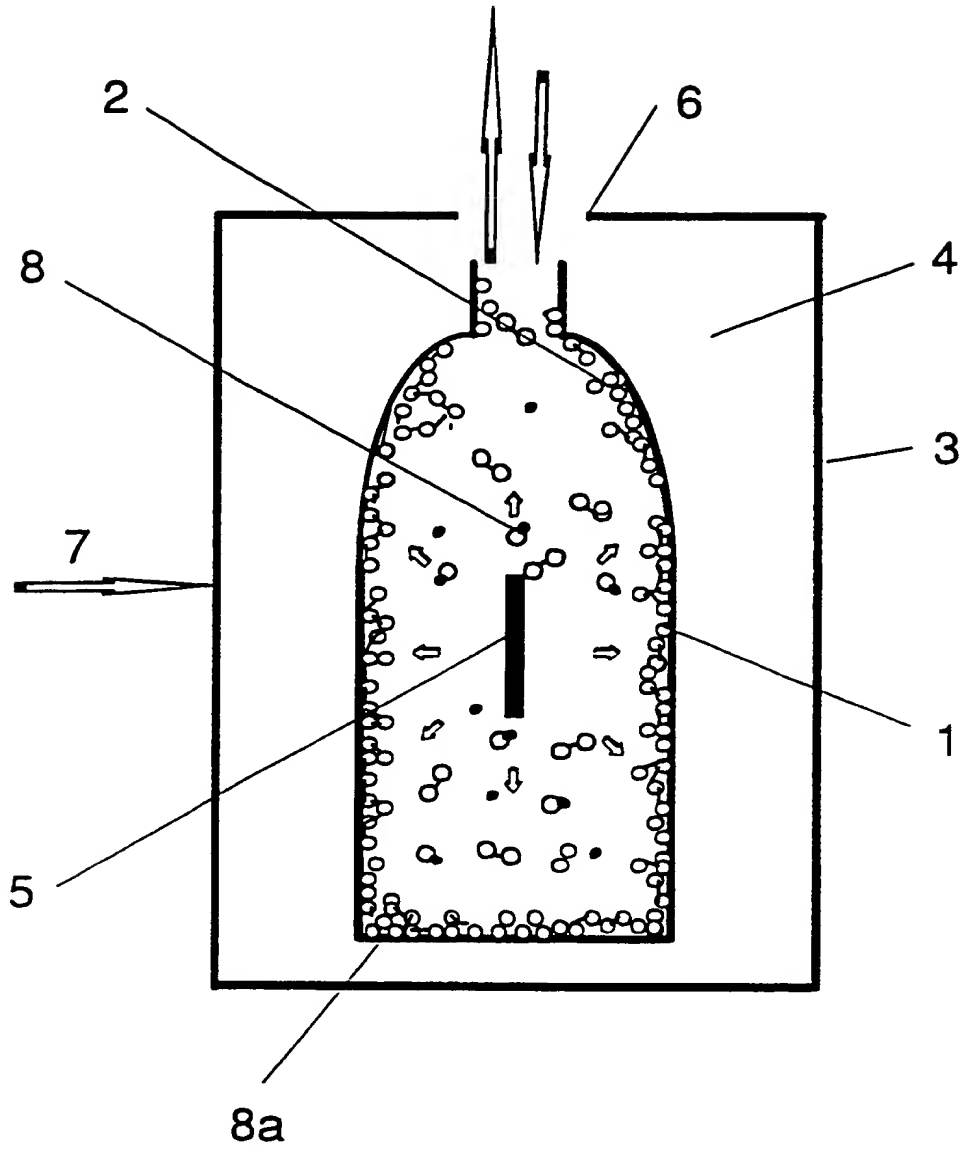


Fig. 8

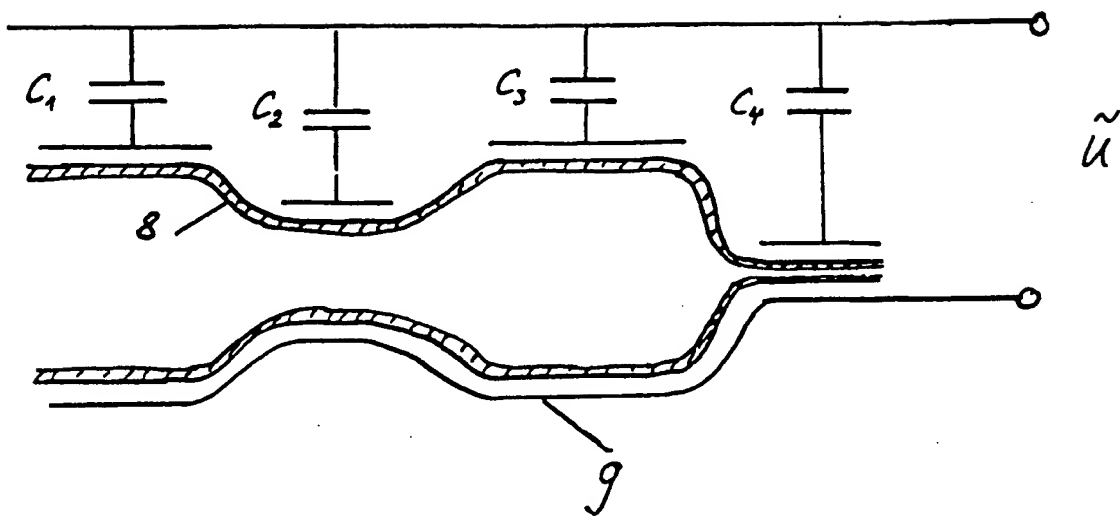


Fig. 9



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 6495

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	DE-A-39 08 418 (PLASMA ELECTRONIC GMBH) 20.September 1990 * das ganze Dokument * -----	1	B05D7/02 B05D7/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B05D C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20.September 1995	Prüfer Brothier, J-A
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**